

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128901  
(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
B29B 7/00  
C08J 5/00  
C08J 9/04  
C08K 5/14  
//(C08L 67/04  
C08L 33:10 )

(21)Application number : 2002-037047  
(22)Date of filing : 14.02.2002

(71)Applicant : UNITIKA LTD  
(72)Inventor : UEDA KAZUE  
MATSUOKA FUMIO  
YAMADA KAZUNOBU  
HAYASE SHIGERU  
YANO TAKUMA  
YOSHIMURA KAZUKO

(30)Priority

Priority number : 2001243914    Priority date : 10.08.2001    Priority country : JP

(54) BIODEGRADABLE POLYESTER RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND FOAM AND MOLDED ARTICLE OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable polyester resin composition excellent in mechanical strength and heat resistance and having rheological properties which are advantageous to molding of foam, etc., and to provide a method for producing the polyester resin composition and to provide a molded article thereof.

SOLUTION: This biodegradable polyester resin composition comprises 100 pts.wt. biodegradable polyester resin containing  $\geq 50$  mol% hydroxycarboxylic acid unit and 0.01-20 pts.wt. (meth)acrylate compound. This method for producing the biodegradable polyester resin composition comprises melting and kneading the biodegradable polyester resin with (meth)acrylate compound and a peroxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-128901  
(P2003-128901A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
B 2 9 B 7/00		B 2 9 B 7/00	4 F 0 7 4
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	4 F 2 0 1
9/04	1 0 1	9/04	4 J 0 0 2
	C F D		C F D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-37047 (P2002-37047)	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成14年2月14日 (2002.2.14)	(72) 発明者	上田 一恵 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-243914 (P2001-243914)	(72) 発明者	松岡 文夫 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平成13年8月10日 (2001.8.10)	(72) 発明者	山田 和信 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれより得られる発泡体、成形体

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度、耐熱性に優れ、発泡体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びその成形体を提供する。

【解決手段】 ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部と、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~20質量部とからなる生分解性ポリエステル樹脂組成物。生分解性ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び過酸化物を熔融混練する生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\alpha$ -及び／又は  $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を 50 モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂 100 質量部と、(メタ)アクリル酸エステル化合物 0.01～20 質量部とからなることを特徴とする生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 (メタ)アクリル酸エステル化合物が、分子内に 2 個以上の(メタ)アクリル基を有するか、又は 1 個以上の(メタ)アクリル基と 1 個以上のグリシジル基もしくはビニル基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】  $\alpha$ -及び／又は  $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位が、D-乳酸、L-乳酸又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 生分解性ポリエステル樹脂組成物の融点より 10℃高い温度での伸長粘度測定で得られる時間-伸長粘度曲線において、屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き  $a_1$  と屈曲点以降の伸長後期の傾き  $a_2$  との比 ( $a_2/a_1$ 、歪み硬化係数)が、1.05 以上、50 未満であるような、歪み硬化性が発現されることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 生分解性ポリエステル樹脂組成物の結晶化速度指数が 50 (分) 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 生分解性ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び過酸化物を溶融混練することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 生分解性ポリエステル樹脂と過氧化物とを溶融混練中に、(メタ)アクリル酸エステル化合物の溶解液又は分散液を注入して溶融混練することを特徴とする請求項 6 記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】 生分解性ポリエステル樹脂を溶融混練中に、(メタ)アクリル酸エステル化合物と過酸化物の溶解液又は分散液を注入して溶融混練することを特徴とする請求項 6 記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～5 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物を発泡成形して得られる生分解性樹脂発泡体。

【請求項 10】 請求項 1～5 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られる生分解性樹脂成形体。

【請求項 11】 請求項 1～5 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる生

分解性樹脂成形体。

【請求項 12】 請求項 1～5 のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物をブロー成形して得られる生分解性樹脂成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は生分解性ポリエステル樹脂と(メタ)アクリル酸エステル化合物とからなり、機械的強度、耐熱性に優れ、操作性に問題のない発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びそれから得られる発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリ乳酸は他の生分解性樹脂と比較して融点が高く耐熱性に優れる特徴を持つ反面、熔融粘度が低く、例えば、押出發泡成形する際に破泡を起こして十分な発泡倍率が得られなかったり、インフレーション成形やブロー成形する際にバブルが安定せず、成形体に偏肉を生じ易いといった問題があるため、成形条件に厳しい制約を受けたり、結晶化速度が遅いため射出成形などでの生産効率が悪い等の様々な欠点を有していた。従って実用に供するためには、熔融張力の向上及び伸長粘度測定時の歪み硬化性の発現や結晶化速度の向上が必要であった。

【0003】 一般に、歪み硬化性を発現させるには高重合度ポリマーを添加する方法や長鎖分岐を有するポリマーを用いる方法が有効と考えられている。高重合度ポリマーの製造では、重合に長時間を要し生産性効率が悪くなるばかりか、長時間の熱履歴による着色や分解等が見られるため、例えば重量平均分子量(Mw)が 50 万以上の生分解性ポリエステルは実用化されていない。また一方で、分岐ポリ乳酸を製造する方法としては、重合時に多官能性開始剤を添加する方法が知られているが(特開平 10-7778 号公報、特開 2000-136256 号公報)、重合時に分岐鎖を導入してしまうと、樹脂の払出などに支障が出たり、分岐の度合いを自由に変更できないなどの点で問題があった。また、層状珪酸塩を溶融混練する方法が検討されているが、層状珪酸塩の分散性に問題があり、生分解性樹脂ではまだ実用化されていない。

【0004】 一方、生分解性樹脂を作製後、過氧化物や反応性化合物等との溶融混練により架橋を生じさせる方法は、簡便で、分岐度合いを自由に変更できる点から、多くの研究が行われている。しかしながら、特開平 11-60928 号公報に用いられている酸無水物や、多価カルボン酸は反応性にムラが生じやすかったり、減圧にする必要があるなど実用的でない。特許第 2571329 号公報や特開 2000-17037 号公報等に使用されている多価イソシアネートは再溶融時に分子量が低下

しやすかったり、操業時の安全性に問題があるなど、実用化レベルに達した技術は確立されていない。

【0005】特開平10-324766号公報には、二塩基酸とグリコールとから合成された生分解性ポリエステル樹脂を、有機過酸化化物と不飽和結合を有する化合物とを組み合わせると、有効に発泡できることが開示されている。この方法は樹脂微粒子にこれらの架橋剤を樹脂の融点よりも低い温度で含浸させる方法の例であり、架橋助剤としてジビニルベンゼンを用いた場合は詳しく記述されているが、(メタ)アクリル酸エステル化合物の使用については検討されておらず、また二塩基酸とグリコールから合成される耐熱性の低い生分解性ポリエステル樹脂への適用しか検討されていなかった。さらに、これらの架橋剤や架橋助剤の添加にあたって、安定的に長期操業できる方法は提案されていなかった。

【0006】一方、 $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を主体とし、耐熱性が高い生分解性ポリエステルは、結晶化速度が遅いため、射出成形等の各種成形加工において、操業性が悪いという欠点を有している。しかし、結晶化速度を向上させる方法としては、無機微粉体を添加する等の方法しか検討されておらず、抜本的解決策がなされていないものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、機械的強度、耐熱性に優れ、操業性に問題のない発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物、その製造方法、及びその発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、生分解性ポリエステル樹脂と(メタ)アクリル酸エステル化合物とからなる特定の組成物が、熔融粘度の向上及び伸長粘度測定における歪み硬化性の発現により、発泡成形性に優れたレオロジー特性を有するのみならず、得られた成形加工品は耐熱性や機械的強度にも優れ、結晶化速度が格段に向上することで操業性の問題も解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

(1)  $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部と、(メタ)アクリル酸エステル化合物0.01~20質量部とからなる発泡用生分解性ポリエステル樹脂組成物。

(2)  $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂、

(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び有機過酸化化物

を熔融混練することを特徴とする生分解性ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

(3)  $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂と、(メタ)アクリル酸エステル化合物とからなる生分解性ポリエステル樹脂組成物を成形して得られる生分解性樹脂発泡体、押出成形体、射出成形体、ブロー成形体。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、生分解性ポリエステル樹脂は、 $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有することが必要である。 $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位としては、D-乳酸、L-乳酸、又はこれらの混合物、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。D-乳酸、L-乳酸又はこれらの混合物を含有する生分解性ポリエステル樹脂は、機械的強度、耐熱性に優れるため好ましい。これらの $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位の含有量は50モル%以上であることが必要である。含有量が50モル%未満であると、生分解性、耐熱性が低下するという問題がある。従って、本発明の生分解性ポリエステル樹脂は、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシカプロン酸)、これらの共重合体、及びこれらの混合物等を50モル%以上含有している。

【0011】ここで用いられる生分解性ポリエステル樹脂は通常公知の熔融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。また、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)及びポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)等については微生物による生産も可能である。

【0012】本発明に用いる $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸単位を50モル%以上含有する生分解性ポリエステル樹脂には、ポリ( $\alpha$ -及び/又は $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸)の耐熱性を大幅に損ねない範囲で、必要に応じてその他の生分解性樹脂成分を共重合ないしは混合することもできる。その他の生分解性樹脂としては、ポリ(エチレンサクシネート)やポリ(ブチレンサクシネート)等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル、ポリ( $\epsilon$ -カプロラク톤)に代表されるポリ( $\omega$ -ヒドロキシアлкаノエート)、さらに芳香族成分を含んでも生分解を示すポリ(ブチレンサクシネート-co-ブチレンテレフタレート)や、(ブチレンアジペート-co-ブチレンテレフタレート)の他、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、デンプンなどの多糖類等が挙げられる。

【0013】本発明で用いられる生分解性ポリエステル樹脂の分子量としては特に制限はないが、重量平均分子量が5万以上100万未満であることが好ましく、さらには10万以上100万未満であることが好ましい。重

量平均分子量が5万未満である場合には樹脂組成物の熔融粘度が低すぎるので好ましくない。逆に、これが100万を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0014】本発明で用いられる(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、生分解性樹脂との反応性が高くモノマーが残りやすく、毒性が比較的少なく、樹脂の着色も少ないことから、分子内に2個以上の(メタ)アクリル基を有するか、又は1個以上の(メタ)アクリル基と1個以上のグリシジル基もしくはビニル基を有する化合物が好ましい。具体的な化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、またこれらのアルキレングリコール部が様々な長さのアルキレンの共重合体でもよく、さらにブタンジオールメタクリレート、ブタンジオールアクリレート等が挙げられる。

【0015】(メタ)アクリル酸エステル化合物の配合量は、生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01~20質量部、好ましくは0.05~10質量部である。0.01質量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、20質量部を超える場合には架橋の度合いが強すぎて、操作性に支障が出るため好ましくない。

【0016】本発明における生分解性ポリエステル樹脂組成物は、その融点より10℃高い温度での伸張粘度測定で得られる時間-伸張粘度の対数プロット(図1参照)において、屈曲点があらわれるまでの伸張初期の線形領域の傾き $a_1$ と屈曲点以降の伸張後期の傾き $a_2$ との比( $a_2/a_1$ )であらわされる歪み硬化係数が、1.05以上、50未満であるような、歪み硬化性が発現されることが好ましい。より好ましい歪み硬化係数は1.5~30である。歪み硬化係数が1.05未満であると、押出発泡成形時に破泡を起こしたり、成形体に偏肉を生じやすい。また歪み硬化係数が50以上であると成形時にゲルが発生しやすく流動性も大きく低下して好ましくない。

【0017】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、DSC装置において、いったん200℃で熔融した後、130℃にて等温結晶化させた時の結晶化速度指数が50(分)以下であることが好ましい。結晶化速度指数は、樹脂を200℃の熔融状態から130℃にて結晶化させたときに最終的に到達する結晶化度の2分の1に

到達するまでの時間(分)(図2参照)で示され、指数が小さいほど結晶化速度が速いことを意味する。結晶化速度指数が50(分)よりも高いと、結晶化するのに時間がかかりすぎ、希望する成形体の形状が得られなかったり、射出成形などでのサイクルタイムが長くなって、生産性が悪くなる。また、結晶化速度が速すぎると成形性が悪くなるため、結晶化速度指数の下限は0.1

(分)程度であることが好ましい。結晶化速度指数は、架橋剤量及び/又は過酸化物質が増加するほど小さくなり、結晶化速度を速くすることができる。またタルクや炭酸カルシウムなどの無機微粉末を0.1~5質量%添加すると相乗効果でより速くすることができる。さらに架橋剤の官能基数を多くするほど速くすることができる。

【0018】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、生分解性ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び後述する過酸化物を原料として、一般的な押出機を用いて熔融混練して製造することができる。混練状態をよくする意味で二軸の押出機を使用することが好ましい。混練温度は(樹脂の融点+5℃)~

(樹脂の融点+100℃)の範囲が、また、混練時間は20秒~30分が好ましい。この範囲より低温や短時間であると、混練や反応が不充分となり、また高温や長時間であると樹脂の分解や着色が起きることがある。この場合、本発明で用いる(メタ)アクリル酸エステル化合物及び過酸化物は、固体状であればドライブレンドや粉体フィーダーを用いて供給する方法が望ましく、液体状の場合は、加圧ポンプを用いて、押出機の途中から注入する方法が望ましい。特に、(メタ)アクリル酸エステル化合物及び/または過酸化物を媒体に溶解又は分散して混練機に注入すると操作性が格段に良くなり望ましい。すなわち、生分解性ポリエステル樹脂と過酸化物とを熔融混練中に、(メタ)アクリル酸エステル化合物の溶解液又は分散液を注入したり、生分解性ポリエステル樹脂を熔融混練中に、(メタ)アクリル酸エステル化合物と過酸化物の溶解液又は分散液を注入して熔融混練することが好ましい。

【0019】(メタ)アクリル酸エステル化合物及び/または過酸化物を溶解又は分散させる媒体としては一般的なものが用いられ、特に限定されないが、本発明の脂肪族ポリエステルとの相溶性に優れた可塑剤が好ましく、また生分解性のものが好ましい。例えば、脂肪族多価カルボン酸エステル誘導体、脂肪族多価アルコールエステル誘導体、脂肪族オキシエステル誘導体、脂肪族ポリエーテル誘導体、脂肪族ポリエーテル多価カルボン酸エステル誘導体などから選ばれた1種以上の可塑剤などが挙げられる。具体的な化合物としては、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、トリエチレングリコールジアセテート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルトリブチルクエン酸、ポリエチレングリコール、ジブチ

ルジグリコールサクシネートなどが挙げられる。可塑剤の使用量としては、樹脂量 100 質量部に対し 30 質量部以下が好ましく、0.1~20 質量部が更に好ましい。架橋剤の反応性が低い場合、可塑剤を使用量しなくてもよいが、反応性が高い場合には 0.1 質量部以上用いることが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル化合物と過酸化物は、別々に注入してもよい。

【0020】本発明で用いられる過酸化物の例としては、分散性が良好な有機過酸化物が好ましく、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、ビス(ブチルパーオキシ)トリメチルシクロヘキサン、ビス(ブチルパーオキシ)シクロドデカン、ブチルビス(ブチルパーオキシ)バレレート、ジブチルパーオキシド、ブチルパーオキシベンゾエート、ジブチルパーオキシド、ビス(ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジメチルジ(ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジメチルジ(ブチルパーオキシ)ヘキシン、ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。

【0021】過酸化物の配合量は生分解性ポリエステル樹脂 100 質量部に対して 0.1~20 質量部、好ましくは 0.1~10 質量部である。0.1 質量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、20 質量部を超える場合には未利用となり、コスト面で好ましくない。

【0022】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物は、上記のように、生分解性ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル化合物、及び過酸化物を原料としてこれらを熔融混練して製造することができるが、一般に過酸化物は熔融混練中に分解するため、得られた樹脂組成物中に過酸化物が必ず含有されているとは限らない。また、(メタ)アクリル酸エステル化合物及び/または過酸化物の添加に際して可塑剤などの媒体を使用することが好ましいが、この媒体も熔融混練時に揮発することがあるため、得られた樹脂組成物中に媒体が必ず含有されているとは限らない。

【0023】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて、さらに顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合物を使用することができる。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイ

カー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維等が挙げられる。有機充填材としては、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマーやこれらの変性品が挙げられる。

【0024】なお、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物に上記添加剤や他の熱可塑性樹脂を混合する方法は特に限定されるものではなく、通常加熱溶解後、例えば、従来より知られている一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いる混練法によって混練するとよい。また、スタティックミキサーやダイナミックミキサーを併用することも効果的である。また、生分解性樹脂の重合時に加えてもよい。

【0025】本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物から発泡体を製造する際の発泡方法には、一般的な方法全てを適用することができる。例えば、押出機を用いて、樹脂にあらかじめ樹脂の熔融温度で分解する分解型発泡剤をブレンドしておき、スリット状ノズルから押出してシート状にしたり、丸形ノズルから押出してストランド形状にすることができる。分解型発泡材の例としては、アゾジカルボンアミドやバリウムアゾジカルボキシレートに代表されるアゾ化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンに代表されるニトロソ化合物、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドrazil)やヒドラジカルボンアミドに代表されるヒドラジン化合物、あるいは炭酸水素ナトリウムなどの無機系の発泡剤などを挙げることが出来る。また、押出機途中から揮発型発泡剤を注入して発泡することも可能である。この場合の発泡剤としては、窒素、二酸化炭素、水等の無機化合物や、メタン、エタン、ブタンなどの各種炭化水素、フロン化合物、エタノールやメタノール等の各種アルコール類に代表される有機溶媒などを挙げることが出来る。また、あらかじめ樹脂組成物の微粒子を作製し有機溶媒や水など上記に示した発泡剤を含浸させた後、温度や圧力の変化で発泡させて発泡微粒子を作製する方法も適用できる。

【0026】次に、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物から押出成形体を製造する際の押出成形法について述べる。押出成形法としては、Tダイ法及び丸ダイ法を適用することができる。押出成形温度は生分解性ポリエステル樹脂組成物の融点(Tm)または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは180~230℃、さらに好ましくは190~220℃の範囲である。成形温度が低すぎると成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎると生分解性ポリエステル樹脂が分解し、得られる押出成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため好ましくない。押出成形により、生分解性シートやパイプ等を作製することが出来るが、これらの耐熱性を高める目的で、生分解性ポリエステル樹脂組成物のガラス転移温度

( $T_g$ ) 以上、( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) 以下で熱処理することもできる。

【0027】押出成形法により製造される生分解性シートまたはパイプの具体的な用途としては、深絞り成形用原反シート、バッチ式発泡用原反シート、クレジットカード等のカード類、下敷き、クリアファイル、ストロー、農業・園芸用硬質パイプ等が挙げられる。また、生分解性シートは、真空成形、圧空成形、及び真空圧空成形等の深絞り成形を行うことで、食品用容器、農業・園芸用容器、プリスターパック容器、及びプレススルーパック容器などを製造することができる。深絞り成形温度及び熱処理温度は、( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) ~ ( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) であることが好ましい。深絞り温度が( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) 未満では深絞りが困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆に深絞り温度が( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) を超えると偏肉が生じたり、配向がくずれて耐衝撃性が低下する場合がある。

【0028】食品用容器、農業・園芸用容器、プリスターパック容器、及びプレススルーパック容器の形態は特に限定しないが、食品、物品、及び薬品等を収容するためには深さ2mm以上に深絞りされていることが好ましい。容器の厚さは特に限定されないが、強力点から、50 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、150~500 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。食品用容器の具体的な例としては、生鮮食品のトレー、インスタント食品容器、ファーストフード容器、弁当箱等が挙げられる。農業・園芸用容器の具体的な例としては、育苗ポット等が挙げられる。また、プリスターパック容器の具体的な例としては、食品以外にも事務用品、玩具、乾電池等の多様な商品群の包装容器が挙げられる。

【0029】次に、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物からブロー成形体を製造する際のブロー成形法について述べる。ブロー成形法としては、原料チップから直接成形を行うダイレクトブロー法や、まず射出成形で予備成形体(有底バリソン)を成形後にブロー成形を行う射出ブロー成形法、さらには延伸ブロー成形等も採用することができる。また予備成形体成形後に連続してブロー成形を行うホットバリソン法、いったん予備成形体を冷却し取り出してから再度加熱してブロー成形を行うコールドバリソン法のいずれの方法も採用できる。ブロー成形温度は( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) ~ ( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) であることが必要である。ブロー成形温度が( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) 未満では成形が困難になったり、得られる容器の耐熱性が不十分となる場合があり、逆にブロー成形温度が( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) を超えると偏肉が生じたり、粘度低下によりブローダウンする等の問題が発生するため、好ましくない。

【0030】次に、本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物から射出成形体を製造する際の射出成形法としては、一般的な射出成形法を用いることができ、さらには

ガス射出成形、射出プレス成形等も採用できる。射出成形時のシリンダ温度は $T_m$ または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは180~230 $^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは190~220 $^\circ\text{C}$ の範囲である。成形温度が低すぎると成形がショートが発生したりして成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎると生分解性ポリエステル樹脂が分解し、得られる成形体の強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため、好ましくない。一方、金型温度は( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) 以下にする必要がある。生分解性ポリエステル樹脂の耐熱性を高める目的で金型内で結晶化を促進する場合は、( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) ~ ( $T_m - 20^\circ\text{C}$ ) で所定時間保った後、 $T_g$  以下に冷却することが好ましく、逆に後結晶化する場合は、直接 $T_g$  以下に冷却した後、再度 $T_g \sim (T_m - 20^\circ\text{C})$  で熱処理することが好ましい。

【0031】上記射出成形法により製造する射出成形品の形態は特に限定されず、具体例としては、皿、碗、鉢、箸、スプーン、フォーク、ナイフ等の食器、流動体用容器、容器用キャップ、定規、筆記具、クリアケース、CDケース等の事務用品、台所用三角コーナー、ゴミ箱、洗面器、歯ブラシ、櫛、ハンガー等の日用品、植木鉢、育苗ポット等の農業・園芸用資材、プラモデル等の各種玩具類、エアコンパネル、冷蔵庫トレイ、各種管体等の電化製品用樹脂部品、バンパー、インパネ、ドアトリム等の自動車用樹脂部品等が挙げられる。なお、流動体用容器の形態は、特に限定されないが、流動体を収容するためには深さ20mm以上に成形されていることが好ましい。容器の厚さは特に限定されないが、強力点から、0.1mm以上であることが好ましく、0.1~5mmであることがより好ましい。流動体用容器の具体的な例としては、乳製品や清涼飲料水及び酒類等の飲料用コップ及び飲料用ボトル、醤油、ソース、マヨネーズ、ケチャップ、食用油等の調味料の一時保存容器、シャンプー・リンス等の容器、化粧品用容器、農薬用容器等が挙げられる。

#### 【0032】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0033】実施例及び比較例の評価に用いた測定法は次のとおりである。

(1) 分子量：示差屈折率検出器を備えたゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)装置(島津製作所製)を用い、テトラヒドロフランを溶出液として40 $^\circ\text{C}$ で標準ポリスチレン換算で求めた。

(2) 曲げ弾性率：ASTM-790に準じて150mm $\times$ 10mm $\times$ 6mmの試験片を作製し、変形速度1mm/分で荷重をかけ、曲げ弾性率を測定した。

(3) 融点：示差走査熱量計DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い、昇温速度10 $^\circ\text{C}$ /分の条件で測定し



た。

(4) MFR: JIS K7210に従い、附属書A表1のFの条件にて測定した。

(5) 伸長粘度: 伸長粘度測定装置RME (レオメトリック社製) を用い、60mm×7mm×1mmの試験片を作製し、その両端を金属ベルトクランプにより支持した後、樹脂組成物の融点よりも10℃高い温度で、歪み速度0.1sec<sup>-1</sup>で回転させて測定サンプルに伸長変形を加え、変形中にピンチローラにかかるトルクを検出することにより伸長粘度を求めた。

(6) 歪み硬化係数 (a<sub>2</sub>/a<sub>1</sub>) (図1参照): 伸長時間と伸長粘度の両対数プロットにおいて、屈曲点が見られるまでの伸長初期の線形領域の傾きa<sub>1</sub>と屈曲点以降の伸長後期の傾きa<sub>2</sub>との比 (a<sub>2</sub>/a<sub>1</sub>) を算出した。

(7) 結晶化速度指数 (図2参照)

DSC装置 (パーキンエルマー社製Pyris1 DSC) を用い、20℃→200℃ (+500℃/分) で昇温後、200℃で5分間保持し、200℃→130℃ (-500℃/分) で降温後、130℃で保持し結晶化させた。最終的に到達する結晶化度を1としたとき、結晶化度が0.5に達した時間を結晶化速度指数 (分) として求めた。

(8) 発泡倍率: 生分解性ポリエステル樹脂組成物のペレットをいったん乾燥した後、発泡剤として液化炭酸ガスを用い、パッチ発泡試験 (耐圧容器を用い、融点より10℃低い温度で、10MPaで二酸化炭素を含浸後、常圧へ戻す) 並びに連続発泡シート作製実験 (二軸押出成形機PCM-30 (池貝製、ダイのスリット長さ40mm、スリット巾1mm) を用い、押出ヘッド温度; 200℃、ダイ出口温度; 160℃) を行った。得られた発泡体を水中に浸漬した際に増加する体積と、発泡体の質量と樹脂密度から求める体積との比から算出した。

(8) 発泡体外観:

○: 均一なロッド状になり、表面の肌荒れが無い。

△: 一部不均一なロッド状になるが、表面の肌荒れが無い。

×: 不均一なロッド状になり、表面の肌荒れある。

(9) 射出成形性の評価

射出成形装置 (東芝機械製IS-100E) を用い、離型カップ型 (直径38mm、高さ300mm) に射出成形を行い (成形温度200℃、金型温度15℃)、良好にカップが離型出来るまでのサイクル時間を調べた。

(10) ブロー成形性の評価

ブロー成形装置 (日精エーエスビー社製ASB-50HT) を用い、成形温度200℃で直径30mm、高さ100mm、厚み3.5mmのプリフォームを作製後、これを表面温度80℃に加温し、ボトル形状の金型 (直径90mm、高さ250mm) にブロー成形を行った。得られた厚み0.35mmの成形体の外観を評価した。

○: 良好で目的通り。

△: ほぼ目的通り成形できたが一部に不具合あり。

×: 目的通り成形できなかった。

××: 全く形をなさなかった。

【0034】実施例及び比較例に用いた原料は次のとおりである。

(1) 生分解性ポリエステル樹脂:

A: ポリ乳酸 (重量平均分子量20万、L体99%、D体1%、結晶化速度指数95)

10 B: ポリ乳酸 (重量平均分子量18万、L体90%、D体10%、結晶化速度指数>100)

C: ポリ乳酸 (重量平均分子量18万、L体80%、D体20%、結晶化速度指数>100)

D: ポリ乳酸 (重量平均分子量9万、L体85%、D体15%、結晶化速度指数>100)

(2) (メタ) アクリル酸エステル化合物:

PEGDM: ポリエチレングリコールジメタクリレート (日本油脂製)

20 TMPTM: トリメチロールプロパントリメタクリレート (日本油脂製)

PEGDA: ポリエチレングリコールジアクリレート (日本油脂製)

GM: グリシジルメタクリレート (日本油脂製)

(3) 過酸化剤:

I: ジーtertブチルパーオキシド (日本油脂製)

J: 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tertブチルパーオキシ) ヘキシン-3 (日本油脂製、可塑剤であるアセチルトリブチルクエン酸に10%溶液となるよう溶解して用いた。)

30 K: 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (tertブチルパーオキシ) ヘキシン-3の不活性固体希釈粉体 (日本油脂製、生分解性ポリエステル樹脂にあらかじめドライブレンドして用いた。)

【0035】実施例1

二軸押出成形機 (池貝製PCM-30、ダイス直径; 4mm×3孔、押出ヘッド温度; 200℃、ダイ出口温度; 180℃) を用い、重量平均分子量20万のポリ乳酸 (L体99%、D体1%) (A) 100質量部を供給した。発泡核剤としてタルク (林化成製) 0.5質量部を添加した。混練機途中からポンプを用いてポリエチレングリコールジメタクリレート (日本油脂製) (PEGDM) 2質量部とジーtertブチルパーオキシド (日本油脂製) (I) 2質量部を可塑剤アセチルトリブチルクエン酸5質量部に溶解した溶液を注入し、押出し、ペレット状に加工し、生分解性ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の物性と、発泡試験の結果を表1に示した。

【0036】実施例2~12、比較例1~7

生分解性ポリエステル樹脂、(メタ) アクリル酸エステル化合物、及び過酸化剤をそれぞれ表1に示す種類と量



に変えた以外は実施例1と同様にして組成物を得、発泡試験を行った。得られた組成物の物性と、発泡試験の結果を表1に示した。また、実施例4、6、9、12、及び比較例1、2、7で得られた生分解性ポリエステル樹脂組成物を用いて、評価方法(9)、(10)に記載した条件で、離型カップ型(直径38mm×高さ300mm)の射出成形体を、また、ボトル形状(直径90mm、高さ250mm、厚み0.35mm)のブロー成形体を得た。射出成形性、ブロー成形性の評価結果を表1にまとめた。

\*10

	生分解性ポリエステル樹脂組成物の原料						組成物の物性						発泡体の物性		成形体	
	生分解性ポリエステル樹脂	(メタ)アクリル酸エステル化合物		過酸化化合物		樹脂分子量(Mw)*	曲げ弾性率(MPa)	融点(℃)	MFR(g/分)	歪み硬化係数	結晶化速度指数(分)	発泡倍率		外観	射出成形サイクル(秒)	ブロー成形性
		種類	質量部	種類	質量部							ベッチ	連続			
実施例	1	A	PEGDM	2	I	2	—	4150	169	7.8	2.7	0.9	14	10	○	—
	2	A	PEGDM	1	I	0.5	283200	4070	167	20.3	2.1	1.5	10	7	○	—
	3	A	PEGDM	0.25	I	1	234800	3780	163	26.8	2.0	1.4	10	8	○	—
	4	A	PEGDM	0.25	I	0.15	215600	3560	163	29.0	2.2	1.4	8	7	○	23 Δ
	5	A	TMPTM	2	I	2	—	3980	169	8.9	3.0	1.0	16	12	○	—
	6	A	PEGDA	0.25	I	1	242300	3580	168	18.9	1.9	1.2	11	9	○	22 ○
	7	A	GM	2	I	2	—	3940	169	7.5	2.8	0.9	22	16	○	—
	8	A	PEGDM	1	J	0.5	290100	3770	164	18.8	2.1	1.3	13	10	○	—
	9	A	PEGDM	0.25	K	1	223300	3690	163	24.5	1.8	1.2	12	8	○	19 ○
	10	B	PEGDM	1	I	0.5	192300	3250	156	30.3	2.4	1.8	18	16	○	—
	11	C	PEGDM	1	I	0.5	189000	3040	示さず	32.5	2.1	2.0	21	18	○	—
	12	D	PEGDM	1	I	0.5	101100	3010	示さず	38.7	1.7	1.1	15	12	○	17 ○
比較例	1	A	—	0	I	2	203000	3210	165	50.2	測定不可	67	1.2	1.1	×	38 ×
	2	A	PEGDM	2	—	0	200200	3060	166	52.8	測定不可	85	1.3	1.2	×	45 ×
	3	B	—	0	I	0.5	183200	2950	154	63.4	1.0	>100	2.5	1.8	Δ	—
	4	C	—	0	I	0.5	182100	2780	示さず	65.9	1.0	>100	2.4	1.5	Δ	—
	5	D	—	0	I	0.5	90100	2830	示さず	87.2	測定不可	>100	2.2	1.6	Δ	—
	6	A	PEGDM	21	I	21	—	—	170	測定不可	測定不可	0.05	—	—	—	—
	7	A	—	0	—	0	195000	2600	168	45.5	測定不可	110	1.2	1.1	×	76 ××

\* : —は樹脂が溶媒に溶けなかったことを示す。

【0039】表1から明らかなように実施例1～9においては、曲げ弾性率に優れ、独立発泡で均一な発泡体得られることが分かった。また実施例10～12においては、生分解性樹脂を変更しても曲げ弾性率に優れ、独立発泡で均一な発泡体得られることが分かった。実施例の樹脂組成物は結晶化速度が速く、射出成形法、ブロー成形法のいずれでも良好な成形体を得ることが出来た。比較例1及び比較例3～5においては、(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有していないため、曲げ弾性率を代表とする機械的強度の改善が図れず、歪み硬化係数も低いものであった。これらの樹脂を発泡処理を行っても満足な発泡体得られなかった。比較例2においては、過酸化化合物を原料として用いないため、曲げ弾性率を代表とする機械的強度の改善が図れず、歪み硬化係数も測定できないものであった。その樹脂の発泡体を得ようとしたが破泡して満足な発泡体を得ることができなかった。比較例6では、架橋が進みすぎて押出機途中で詰まりが発生し、樹脂組成物を得ることができなかった。

## 【0040】実施例13

実施例2で得られた生分解性樹脂組成物に対し、発泡剤

## \*【0037】比較例8

ポリエチレングリコールジメタクリレート(PEGDM)とジ-tert-ブチルパーオキサイド(I)をポンプで混練機に注入する際に、可塑剤アセチルトリブチルケエン酸を用いなかった以外は実施例1と同様に行ったが、ポンプ送液開始10分後に配管が詰まって送液出来なくなり、樹脂組成物を得ることができなかった。

## 【0038】

## 【表1】

としてはアゾジカルボンアミド系熱分解型発泡剤(永和化成製ビニホールAC#3)が1.5質量%になるようにドライブレンドして発泡試験を行った。すなわち、一軸40mm径の押しTダイ試験機(スルーザー型スタティックミキサー3.5段併設、スリット長500mm、スリット幅1.5mm)を用い、熔融温度220℃、ダイ出口温度160℃、スクリー回転数16rpm、引取り速度3m/分で製膜した。製膜時の発泡状態は極めて均一であり、得られた発泡体の発泡倍率は4倍で、独立型の気泡から構成されているものであった。

## 【0041】実施例14

発泡剤として液化二酸化炭素を生分解性樹脂樹脂の3質量%になるように高圧ポンプで押出して押出機途中から注入した以外は実施例13と同様に発泡試験を行った。製膜時の発泡状態は極めて均一であり、得られた発泡体の発泡倍率は12倍で、独立型の気泡から構成されているものであった。

## 【0042】実施例15

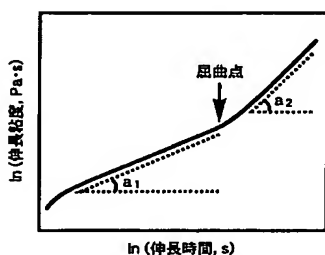
実施例2で得られた生分解性樹脂組成物を、凍結粉碎し、平均粒径1mmの粒子を作製した。この粒子をいっ

たん乾燥した後、発泡剤として液化炭酸ガスを用い、パッチ発泡試験（耐圧容器を用い、融点より10℃低い温度で、10MPaで二酸化炭素を含浸後、常圧へ戻す）を行った。得られた発泡粒子は極めて均一であり、発泡倍率は3.5倍で、独立型の気泡から構成されているものであった。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性に優れ、発泡体等の成形に有利なレオロジー特性を有する生分解性ポリエステル樹脂組成物を、簡便に、コストも低く作製することができ、この樹脂を用いて発泡性に優

【図1】



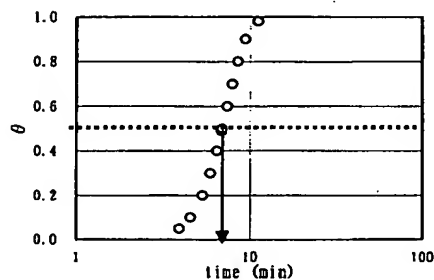
れた発泡体、成形性に優れた射出成形体、ブロー成形体、押出成形体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 屈曲点が現れるまでの伸長初期の線形領域の傾き  $a_1$  と屈曲点以降の伸長後期の傾き  $a_2$  との比 ( $a_2/a_1$ 、歪み硬化係数) を求める際の伸長時間と伸長粘度の模式図を示す。

【図2】 最終的に到達する結晶化度 ( $\theta$ ) の2分の1に到達するまでの時間 (分) で示される結晶化速度指数を求める際の結晶化度 ( $\theta$ ) と時間の模式図を示す。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 K 5/14  
// (C 0 8 L 67/04  
33:10)

C 0 8 K 5/14  
C 0 8 L 67/04  
33:10

(72) 発明者 早瀬 茂  
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内  
(72) 発明者 矢野 拓磨  
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内  
(72) 発明者 吉村 和子  
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

F ターム (参考) 4F071 AA33 AA43 AC08 AF52 BA01  
BB05 BB06 BB09 BC01 BC03  
BC04 BC05 BC06  
4F074 AA48 AA68 AD08 BA13 BA32  
BB02 BC11 CA12 CA22 CA24  
CB53 CC06X CC34X CC34Y  
4F201 AA24 AB03 AB04 AB19 AG01  
AG07 AG08 AG20 AH01 AH53  
AH63 BA01 BC01 BC02 BC03  
BC12 BC33 BC37 BC38 BD04  
BD05 BD06 BK01 BK02 BK13  
BK16  
4J002 BG042 BG072 CF181 CH052  
EK006 EK036 EK046 FD018  
FD037 GB00 GC00 GG01  
GN00